

58. F. Foerster: Über das Salpetrigsäure-anhydrid.

(Eingegangen am 31. Dezember 1921.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ behandelt Hr. H. Wieland auch die Tatsache, daß gasförmiges N_2O_3 , das seiner Dampfdichte nach sich wie ein Gemisch von je 1 Mol NO und NO_2 verhält, von Natronlauge fast glatt unter Bildung von Nitrit aufgenommen wird, gleich als bestände es fast nur aus N_2O_3 ; auch gegen konz. Schwefelsäure verhält es sich übrigens ähnlich, indem es hier die Nitrosylschwefelsäure gibt. Diesen scheinbaren Widerspruch, der in den Auseinandersetzungen von Lunge und Raschig über die Vorgänge beim Bleikammer-Prozeß eine große Rolle gespielt hat, kann man, wie Wieland sagt, nicht anders erklären, als durch die Annahme, N_2O_3 befinde sich im Gaszustande in dem stark rechtsseitig verschobenen Gleichgewicht $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$, in dem der kleine Anteil an N_2O_3 infolge der Fehler der Dampfdichte-Bestimmung sich nicht erkennen lasse. Wieland fügt hinzu, daß diese Erklärung zur Deutung der oben erwähnten Erscheinung der Ergänzung dahin bedürfe, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit von N_2O_3 mit Alkali und die Einstellung des dadurch gestörten Dissoziationsgleichgewichts die Zersetzungsgeschwindigkeit von NO_2 durch Alkalien erheblich übertrifft. Er erörtert dann noch eine andere Erklärungsmöglichkeit, die aber vom Versuch nicht bestätigt wurde.

Hr. Wieland kommt hier zu ganz der gleichen Deutung der Erscheinung, wie sie bereits 1906 von M. Le Blanc²⁾ gegeben wurde, und zwar auch unter ausdrücklichem Hinweis darauf, daß diese Deutung für N_2O_3 und NO_2 eine sehr große Verschiedenheit in ihrer Umsetzungsgeschwindigkeit mit Alkalien verlangt. Den Nachweis, daß diese Forderung der Theorie den Erscheinungen in der Tat voll entspricht, habe ich im Jahre 1910 in Gemeinschaft mit J. Blich³⁾ erbracht.

Wir haben gezeigt, daß nitrose Gase, welche NO und NO_2 enthalten, von Alkalien weit schneller aufgenommen werden als solche, die nur NO_2 enthalten, und zwar um so schneller, je näher in ihnen das Verhältnis $NO : NO_2$ an 1 liegt. Besonders klar trat der Unterschied hervor, als flüssiges blaues N_2O_3 und flüssiges N_2O_4 in ihrem Verhalten gegen Natronlauge verglichen wurden. Als 0.5 ccm N_2O_3 in 125 ccm einer -22° kalten Natronlauge eingetragen wurde, verschwand es im Augenblick, während die Laugentemperatur auf -12° stieg. Wurde dagegen 0.5 ccm N_2O_4 unter den gleichen Bedingungen in -22° kalte Natronlauge gebracht, so hielt sich das flüssige

¹⁾ B. 54, 1783 [1921].²⁾ Z. El. Ch. 12, 544 [1906].³⁾ Z. Ang. 1910, 2022 u. f.

Oxyd längere Zeit am Boden der Lösung. Dabei reagierte es langsam mit dem Wasser und färbte sich allmählich unter Aufnahme von Stickoxyd, welches beim Zerfall der an der Grenzfläche sicherlich im freien Zustande auftretenden salpetrigen Säure entstand, grün und schließlich bläulich. War dies eingetreten, so beschleunigte sich die Reaktion, und schließlich verschwand der Rest der flüssigen Stickstoffoxyde ganz plötzlich. Am Ende des Versuches war die Temperatur der Natronlauge -13° .

Durch diesen Versuch, den ich seit Jahren in der Vorlesung vor der Projektionslampe vorführe, ist wohl der Nachweis zur Genüge erbracht, daß in der Tat N_2O_3 außerordentlich viel schneller mit Natronlauge reagiert, als NO_2 bzw. N_2O_4 , daß also ein Gasgemisch, in welchem auch nur ganz kleine Konzentrationen von N_2O_3 in dem Gleichgewicht $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ bestehen, sich gegen Natronlauge so verhalten kann, als enthielte es nur N_2O_3 . Ähnliches gilt gegenüber konz. Schwefelsäure.

Zur Beweisführung, daß sich jenes Gleichgewicht so verhalten muß, als enthielte es alle Stickstoffoxyde als N_2O_3 , gehört freilich, wie auch Le Blanc schon ausführte, der weitere Nachweis, daß die Wiederherstellung des durch Wegnahme von N_2O_3 gestörten Gleichgewichts durch den Vorgang $NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$ mit großer Geschwindigkeit geschieht. Das dürfte sich allerdings kaum unmittelbar nachweisen lassen, wird aber mittelbar sehr wahrscheinlich gemacht durch die bekannte Erfahrung, daß das Gleichgewicht $NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ sich nahezu momentan einstellt.

Die Le Blancsche Deutung des chemischen Verhaltens von NO - NO_2 -Gemischen darf also hiernach als schon lange experimentell gut begründet gelten.

Dresden, 30. Dezember 1921.

59. W. Fuchs: Persönliche Bemerkung.

(Eingegangen am 14. November 1921.)

Im Anschluß an eine Arbeit von mir und Elsner¹⁾ haben die HHrn. Herzig und Zeisel²⁾ behauptet, daß sie schon vor Jahren die Tautomerie des Resorcins einwandfrei nachgewiesen hätten. Demgegenüber blieb nichts übrig als zu zeigen, daß dieser Anspruch nicht zu Recht bestehe³⁾. Nunmehr äußern sich die beiden Herren neuerdings⁴⁾. Ein Eingehen auf diese letzte Leistung ist zwar vom sachlichen Gesichtspunkt aus überflüssig; leider aber

¹⁾ B. 53, 886 [1920]. ²⁾ B. 53, 1518 [1920].

³⁾ B. 54, 251 [1921]. ⁴⁾ B. 54, 1403 [1921].